

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Jozef Krutel

Interakce molekul plynů s povrchy oxidů pokrytých vrstvou vanadu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2019

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V dne.....

Poděkování

Za dokončení bakalářky po mnoha hodinách práce, jest jsem povinen díky vedoucímu práce doc. RNDr. Václavovi Nehasilovi, jeho kolegovi Viktorovi Johánkovi RNDr. Ph.D., Mgr. Zdeňku Rafajovi, kolektivu KFPP, jak i celé fakultě mathematicko fysikální za vzdělání, praktické dovednosti i obohacení ducha.

Názov práce: Interakcia molekúl plynu s povrchmi oxidov pokrytých vrstvou vanádu
Autor: Jozef Krutel
Katedra: Katedra fyziky povrchov a plazmy
Vedúci práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
E-mail vedúceho: nehasil@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt:

Práca sa zaoberá výskumom modelového systému tenkej vanádovej vrstvy. Vzorky boli pripravené naparením vanádu na vrstvu oxidu céru. Zloženie vzorky bolo sledované pomocou rentgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS). Vzorky boli vystavené molekulárnym zväzkom (MB) CO a O₂, s cieľom študovať adsorpciu plynov a produktivitu CO₂. Merania priebehu reakcií pomocou hmotnostných spektier, snímaných kvadrupólovým hmotnostným spektrometrom (QMS) neukázali žiadne známky oxidačnej reakcie. Pomocou spektier XPS bola zistená tendencia vanádu tvoriť pri interakcii s CO a O₂ karbid a oxidy.

Kľúčové slová: Vanád, Oxid Céru, Tenká vrstva, XPS

.....
Název práce: Interakce molekul plynů s povrchy oxidů pokrytých vrstvou vanadu
Autor: Jozef Krutel
Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí práce: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
E-mail vedoucího: nehasil@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt:

Práce se zabývá výzkumem modelového systému tenké vanadové vrstvy. Vzorky byly připraveny napařením vanadu na vrstvu oxidu ceru. Složení vzorku bylo sledováno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Vzorky byly vystaveny molekulárním svazkům (MB) CO a O₂ s cílem studovat adsorpci plynů a produktivitu CO₂. Měření průběhu reakcí pomocí hmotnostních spekter snímaných kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (QMS) neukázala žádné známky oxidační reakce. Pomocí spekter XPS byla zjištěna tendence vanadu tvořit při interakci s CO a O₂ karbid a oxidy.

Klíčová slova: Vanad, Oxid Céru, Tenká vrstva, XPS

.....
Title: Gas molecule interaction with surfaces of oxides including vanadium
Author: Jozef Krutel
Department: Department of surface and plasma science
Project supervisor: Doc. RNDr. Václav Nehasil, Dr.
Supervisor's E-mail: nehasil@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract:

The project researches a thin vanadium layer model system. The samples were prepared by vapour-deposition of vanadium on support layer of cerium oxide. The surface composition of samples was monitored by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The samples were exposed to CO and O₂ molecular beams (MB), in order to measure gas adsorption and CO₂ production. In the course of reaction measurements by quadrupole mass spectroscopy (QMS) exhibited no signs of oxidative reaction. The XPS spectra show the tendency of vanadium to interact with CO and O₂ forming carbide and oxide.

Keywords: Vanadium, Cerium oxide, Thin layer, XPS

Obsah

1 Úvod

- 1 Motivácia
- 2 Význam vanádu a oxidu céru
- 3 Ciele experimentu

2 Experiment

- 4 Popis aparatury
- 6 Metódy merania
- 13 Príprava vzoriek

3 Výsledky merania

- 15 Analýza pripraveného povrchu
- 19 Adsorpcie CO a O₂
- 24 Chemické zloženie

4 Záver

- 29 Zoznam Skratiek & Referencie

1 Úvod

MOTIVÁCIA

V priemysle je výskum nových katalytických systémov mimoriadne významné odvetvie. Rastúca spotreba predstavuje tlak na optimalizáciu rýchlosti, výťažku ako aj ekologického dopadu výroby. V prípade petropriemyslu je kladený dôraz na dôkladné využitie všetkých produktov, ich kvalitu a čistotu. Samostatnou kapitolou je využitie fosílnych palív v automobilovom priemysle. Cieľom výskumu v tejto oblasti je efektivita spaľovania, za čo najmensej tvorby atmosférického znečistenia ako je CO, NO_x, nespálené uhl'ovodíky, nanoskopické častice uhlíka a podobne.

S rastúcim počtom automobilov boli do ich výfukovej sústavy implementované katalyzátory, aby sa znížili emisie CO a NO_x v husto obývaných oblastiach. Pozitívnym vedľajším efektom bolo okrem iného aj vylúčenie olovnatých palív, ktoré neboli kompatibilné s katalyzátormi na báze paládia a platiny [1].

Okrem oxidu uhličitého, ktorý predstavuje dlhodobý problém z hľadiska klimatických zmien, je oxid uhoľnatý problémom pre jeho vplyv na zdravie populácie. Ide o plyn bez farby a zápachu, ktorý vzniká hlavne spaľovaním uhl'ovodíkovej zmesi v atmosfére s nedostatkom kyslíka - tzv. bohatá zmes. Je mimoriadne toxický vzhľadom na to že má schopnosť sa viazať na krvný hemoglobín, čo zamedzuje transportu kyslíka krvou. Afinita CO k hemoglobínu je asi 200-krát väčšia ako pre kyslík [2], takže na smrteľnú otravu stačí malá koncentrácia plynu. V miestach s vysokou hustotou automobilovej dopravy je populácia dlhodobo vystavená zvýšenej hladine CO. Vplyv chronického vystavenia CO nie je jasný, ale skúma sa napríklad súvislosť so vznikom kardiovaskulárnych [3] či respiračných ochorení [4].

Je preto žiadúce sa prebytočného CO zbaviť katalyzovanou oxidáciou. V súčasnej dobe sa v automobiloch najčastejšie používajú katalyzátory založené na vzácnych prechodových kovoch Pt, Pd a Rh, deponovaných v tenkej vrstve na keramickom substráte. Prechodové kovy vstupujú do reakcie svojimi d-elektrónmi, ktoré ovplyvňujú väzbu adsorbovaného plynu na povrch kovu [5] a ich následnú povrchovú reakciu. Výhodou použitia vzácnych, platine podobných kovov je mimoriadna chemická stabilita a tým pádom dlhá životnosť. Problématická je ich vysoká cena a omedzené zásoby týchto kovov.

VÝZNAM VANÁDU A OXIDU CÉRU

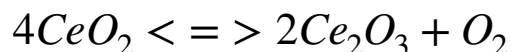
Vanád je prvok číslo 23 s elektrónovou konfiguráciou [Ar] 4s² 3d³. Ide o ľahký, reaktívny prechodný kov, ktorý sa na vzduchu pasivuje vrstvou oxidu. Zaujíma oxidačné čísla 2 až 5, pričom každé sa vyznačuje typickou farbou.

Väčšina vyťaženeého vanádu sa využíva ako aditívum pri výrobe ocele [6] pre zlepšenie jej mechanických vlastností. Takáto ocel je vhodná napríklad pre chirurgické nástroje. Druhým najväčším využitím je ako katalyzátor v najrôznejších aplikáciách, napríklad v podobe V₂O₅ peliet, pri výrobe kyseliny sírovej [7].

Motiváciou pre skúmanie možnosti využitia vanádu v katalyzácii oxidácie na modelovom systéme je nízka cena a predošlé výskumy v oblasti oxidácie uhlíkových častíc [8], oxidácie alkoholov [9,10] a hydrogenácie CO [11], pričom modelovým systémom sa zaoberajú len práce [9] a [10].

Cér je prvok číslo 58 s elektrónovou konfiguráciou [Xe] 6s² 5d¹ 4f¹, ktorý patrí do skupiny lantanoidov. Zaujíma oxidačné čísla 3 a 4,

Hlavným dôvodom pre využitie céru v katalýze je schopnosť tvoriť nestechiometrickú zmes oxidov oxidu céru (CeO_x) v ktorej môžu cérové atómy meniť svoj oxidačný stav:



Vrstva oxidu céru takto dokáže absorbovať významné množstvo kyslíka a za vhodných podmienok ho uvoľňovať [12]. Tento kyslík môže podporiť chemické reakcie, napríklad oxidáciu CO. Významná je aj vysoká mobilita kyslíka v štruktúre cér oxidu hlavne ak ide o polykryštalickú vrstvu (pripravenú napríklad naprášením), čo zväčšuje rozsah oxidácie/redukcie a množstvo kyslíka ktoré sa môže uvoľniť.

Bolo ukázané že reaktivita vanádových katalyzátorov je ovplyvnená použitím podložky z oxidu kovu [10].

Ďalej pre oxid uhoľnatý je známa tendencia plynu disociovať na rozhraní Rh-Ce³⁺ [13] a vytvárať uhlík, ktorý na vzorke zostáva, prípadne po reakcii s kyslíkom za zvýšenej teploty spätne desorbuje vo forme CO alebo CO₂.

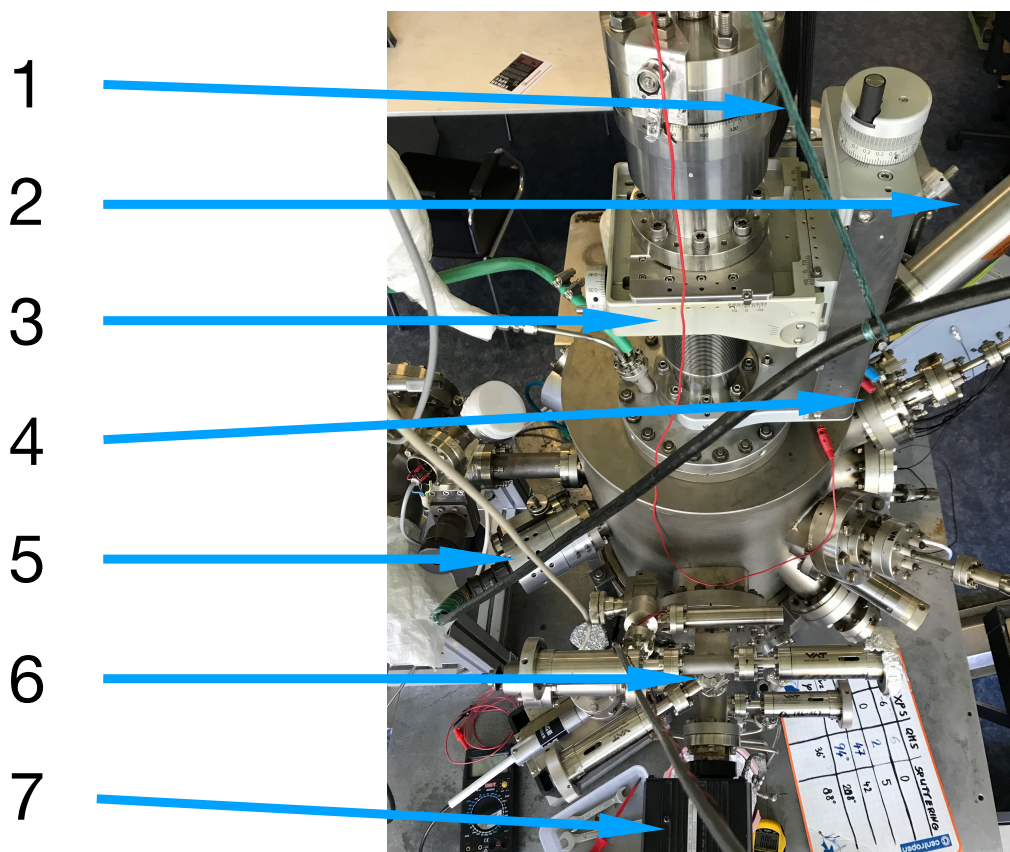
CIELE EXPERIMENTU

Cieľom experimentu bolo pripraviť viac rôznych modelových systémov. Tie pozostávali z tenkej vanádovej vrstvy na substráte z naprášaného oxidu céru. Bola skúmaná oxidácia CO na povrchu vzoriek a schopnosť vzoriek adsorbovať O₂ a CO, čo je predpoklad pre povrchovú reakciu. Bodom záujmu bolo aj ovplyvnenie reakcie polykryštalickou cérovou podložkou, narozdiel od [9][10] a [13] kde bola reakcia skúmaná na tenkom filme resp. monokryštáli usporiadaného CeO₂(111). V pláne bola následná charakterizácia pozorovaných reakcií a zmien chemického stavu povrchu vzorky.

2 Experimentálna zostava & metódy

POPIS APARATÚRY

Meranie charakteristiky vzoriek prebiehalo v UHV aparátúre. Použitá aparátúra je čerpaná sériou šiestich titánových iontových výjev Varian (s celkovou čerpacou rýchlosťou [ďalej čr.] až 220 l/s) a trubomolekulárnou vývevou (Pheiffer Hypace 80 s čr. 71 l/s pre N₂), predčerpávanou ďalšou vývevou typu scroll (Edwards nXDS 6i s čr. 1,7 l/s). Pre dočasné zvýšenie čerpacej rýchlosti a dosiahnutie nižšieho tlaku je aparátúra vybavená aj titánovou sublimačnou vývevou. Tlak v aparátúre je meraný ionizačným manometrom typu Bayard-Alpert.



Aparátúra je ďalej vybavená:

Obr. 1 fotka aparátúry s popisom

1. hemisférickým analyzátorom energií elektrónov Omicron EA125
2. retgentkou VG Microtech (Mg & Al anódy, príkon 240W)
3. manipulátorom vzoriek
4. až štyrmi vyparovačmi typu MEBES.
5. iontovým delom, pre bombard Ar iónmi
6. zariadením pre napúšťanie MB.
7. kvadrupólovým hmotovým spektroskopom Leybold Infocon TSP TH200.

Vnútri aparatury je karusel s miestom pre päť vzoriek a QFTM kryštál, ktorý umožňuje odhadnúť rýchlosť naparovania materiálu pri výrobe vzorky. Karusel je možné vďaka externému manipulátoru posúvať v troch osiach ako aj otáčať. Vzorky je možné vkladať cez samostatnú komoru, ktorú je možné vyčerpať pomocou turbomolekulárnej vývevy (Leybold čr. 50 l/s) na tlak rádu 10^{-6} torr (1 torr je asi 133,3 Pa). Pri vkladaní vzoriek sa tak nemusí zavzdušňovať hlavná komora.

Jedna z pozícií na stojane aparatury obsahuje žhavitel'nú katódu, ktorou je možné vzorku ohriať na teploty do 800 K. Ohrev prebieha buď žiarením katódy (nižšie teploty), alebo intenzívnejšie pomocou emisie elektrónov ktoré dopadajú na stenu dutiny vnútri držiaku vzorky. Držiak vzorky obsahuje chromel-alumelový termočlánok, pomocou ktorého je možné určiť teplotu vzorky. Vzhľadom na rozmiestnenie komponentov je teplota vzorky nižšia až o 15 K ako teplota udávaná termočlánkom [14]. Nárast teploty je riadený rastúcim referenčným píllovitým napätím, ktoré sa cez prevod porovnáva s napätím z termočlánku. Ak je napätie termočlánku menšie, zapne sa ohrev katódou. Pre potreby merania termodesorpčnej spektroskopie - TDS je vhodný lineárny nárast teploty. Je možné nastaviť rozsah ohrevu do 800 K ako aj rýchlosť jej nárastu.

Aby sa predišlo prehriatiu celého karuselu od katódy termopanelu a následnému silnému odplyňovaniu, je tento panel spojený hrubým medeným vodičom s kryopanelom chladeným tekutým dusíkom. Chladenie stojanu pomôže aj rovnomernejšiemu nárastu teploty pri zapínaní/vypínaní ohrevu katódou. Zostava umožňuje aj rýchle ochladenie vzorky pre potreby meraní za nízkej teploty (~150K).

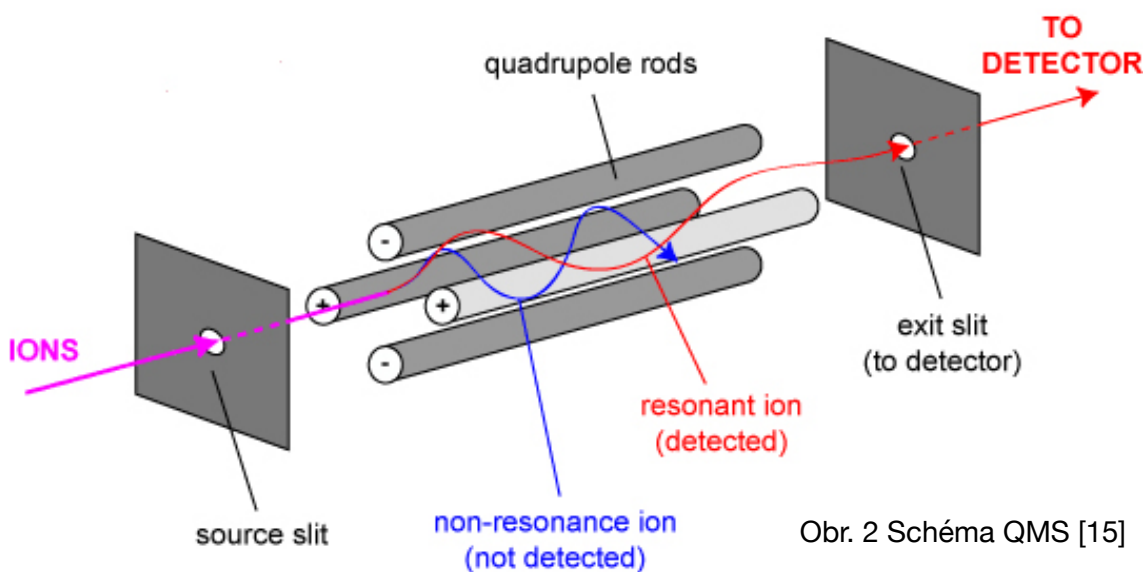
Systém napúšťania plynov obsahuje dvojicu kruhových diafragiem, vďaka ktorým je napúšťaný plyn formovaný do molekulárnych zväzkov - MB. Tie dopadajú na vzorku pod uhlom asi 45° , po ich interakcii s povrchom vzorky sa odrážajú a dopadajú do kvadrupólu. Vzorka je preto umiestnená čo najbližšie (~3 milimetre) k tryskám a k vstupu do kvadrupólu.

Je tak možné študovať reakcie prebiehajúce na povrchu vzorky ako aj schopnosť vzorky rôzne plyny adsorbovať.

METÓDY MERANIA

QMS

Kvadrupólový hmotnostný spektrometer zaznamenáva prúdy indukované ionizovanými molekulami. Zariadenie pozostáva zo štvorice rovnobežných elektród, umiestnených symetricky okolo vstupu do detektora (obr. 2), na ktoré je privedené stále napätie s opačnými polaritami pre susediace elektródy a striedavé napätie vysokej frekvencie. V prípade že sa do priestoru medzi elektródami dostane ionizovaná molekula, je jej dráha premenlivým poľom zatáčaná. Na to, aby častica prešla až do detektora, musí mať pre danú frekvenciu napätia na elektródach vhodný pomer hmotnosti k náboju - tzv. resonant ion (obr. 2). Takéto častice nazveme súhrnne hmotou s celočíselným pomerom m/e (napr. jedenkrát ionizované CO_2 prispieva k hmote 44). Ostatné častice z priestoru medzi elektródami vyletia, prípadne do elektród narazia.

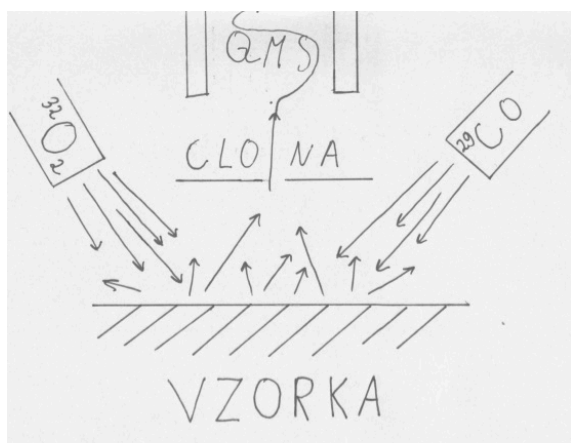


Frekvencia napätia na elektródach sa v pevných časových intervaloch skokovo mení, čím sa dosiahne prechod rôznych častíc do detektora, podľa potreby experimentu a zároveň časová integrácia signálu od jednej hmoty.

Problémom metódy je zámennosť rôznych zlúčenín. Napríklad dvakrát ionizovaný argón-40 (hmotnosť 39,962 amu [16]) a jedenkrát ionizovaný neón-20 (hmotnosť 19,992 amu [16]) dávajú prakticky nerozlíšiteľný signál a ich príspevok k hmote 20 sa sčíta. To je komplikácia hlavne pri veľkých molekulách ktoré sa počas experimentu môžu rozpadáť na rôzne veľké, rôzne ionizované fragmenty.

Na druhej strane je možné signály z rôznych dejov separovať pomocou izotopového značenia použitých plynov. Napríklad ak pre reakciu použijeme kyslík-18 (v podobe $^{36}\text{O}_2$) vieme určiť aký podiel reakcie prebieha s príspevom kyslíka z cérovej podložky ktorá bola pripravená naprašovaním v atmosfére kyslíka-16. Použitie ťažšieho izotopu dynamiku reakcie neovplyvní.

Pomer medzi ionizačným prúdom a množstvom častíc produkovaných reakciou je daný vákuovými vlastnosťami aparatury a pravdepodobnosťou ionizácie, ktorá je rôzna pre každú látku.



Obr. 3 Schéma metódy molekulárných

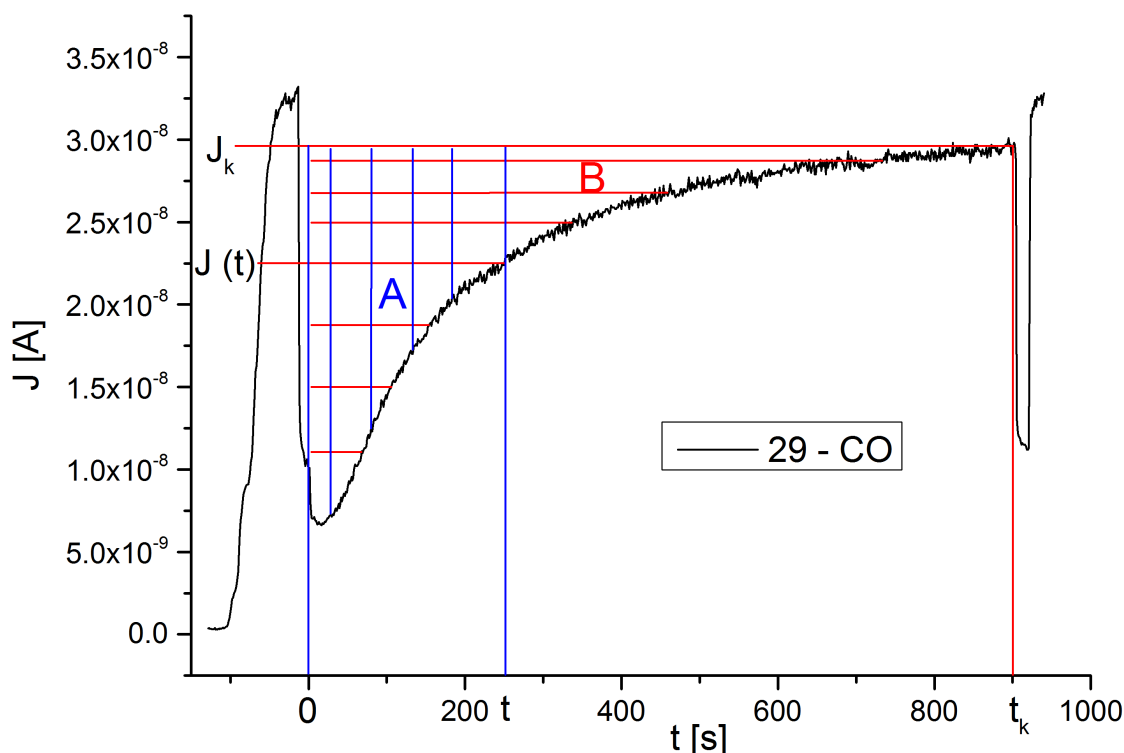
QMS je súčasťou metódy molekulárných zväzkov - MB, pomocou ktorých skúmame reakcie napúšťaných plynov na povrchu vzorky (obr. 3).

Najprv je plyn napúšťaný za snímania spektra na inertnú zafírovú referenciu. Intenzitu molekulárných zväzkov hodnotíme pomocou zmeny tlaku udávaného

ionizačným manometrom. Pretože tento sa nachádza v spodnej časti aparatury, je koncentrácia molekúl dopadajúcich na vzorku, asi trojnásobná ako by odpovedalo tlaku v aparatúre. Expozícia plynom tlaku $3 \cdot 10^{-9}$ torr po dobu 100s tak podľa minulých kalibrácií odpovedá 1L (jeden Langmuir = 10^{-6} [torr.s]) [17].

Vzorka sa pred výstup molekulárných trysiek dostane pootočením karuselu, čím sa vystaví molekulárnemu zväzku. Od tohto momentu zaznamenáme čas pre stanovenie celkovej expozície vzorky molekulami plynu v Langmuiroch. QMS počas adsorpcie zaznamenáva množstvo molekúl, ktoré sa od vzorky odrazili - tzv. odrazová krivka (viz. obr. 4). Po skončení expozície skontrolujeme intenzitu zväzkov na referenčnej vzorke. Pomocou referenčných meraní tak vieme overiť či sa intenzita MB mení a ak áno merania korigovať.

Adsorpciu plynu na vzorke je možné charakterizovať tzv. adsorpčnou krivkou. Ide o závislosť koeficientu ulpenia s na relatívnom pokrytí vzorky θ . Koeficient ulpenia predstavuje pomer počtu adsorbovaných molekúl ku intenzite dopadajúceho molekulárneho zväzku, čo je z meraní QMS možné vypočítať podľa vzťahu (1).



Obr. 4 Meranie QMS: odrazová krivka izotopicky značeného CO pre vzorku 4 (viz. kap. Príprava vzoriek) s vyznačenými veličinami použitými vo vzťahu (1) a (2)

$$s(t) = 1 - \frac{J(t)}{J_k} \quad (1)$$

Kde $J(t)$ predstavuje okamžitý prúd vytváraný konkrétnou hmotou v kvadrupóle. Prúd J_k potom odpovedá maximálnej intenzite odrazeného plynu od vzorky na konci merania. Relatívne pokrytie vzorky určíme podľa vzorca:

$$\theta(t) = \frac{\int_0^t (J_k - J) dt}{\int_0^k (J_k - J) dt} = \frac{A}{B} \quad (2)$$

Integrál prebieha od času 0 od ktorého bola vzorka vystavená molekulárnemu prúdu po čas t v ktorom θ vyhodnocujeme čo zodpovedá ploche A (modré zvislé čiary, viz. obr. 4). V čase k bolo meranie ukončené, pričom sa dbalo na maximálne nasýtenie vzorky za túto dobu (tzv. saturačná expozícia). Celkovú plochu nad adsorbčnou krivkou označujem B (červené vodorovné čiary, viz. obr. 4). Adsorpčnú krivku potom vynesieme ako závislosť $s(\theta)$.

Z tejto krivky sa dá následne určiť mechanizmus adsorpcie. Ak molekula plynu adsorbuje na miesto kam dopadne - tzv. priama adsorpcia -, výsledná

krivka je priamka. Pri adsorpcii cez prekurzorový stav molekula difunduje po povrchu vzorky a "hľadá" pozíciu na ktorú sa naviaže. V takomto prípade existuje na krivke oblasť v ktorej koeficient ulpenia klesá s pokrytím pomalšie, prípadne je konštantný.

Samotne je možné QMS využiť pri ohreve vzorky, kedy je možné sledovať desorbciu molekúl z jej povrchu - tzv. termodesorbčná spektroskopia (TDS). Potom je možné charakterizovať množstvo adsorpčných pozícií z plochy pod píkum, alebo zo známeho priebehu teploty a polohy desorbčného maxima určiť väzbovú energiu adsorpcie.

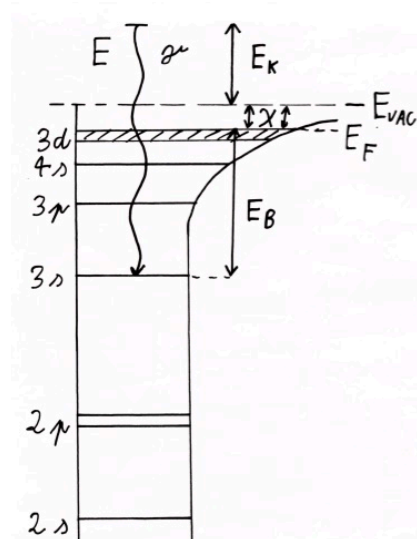
Pre priame skúmanie katalytických reakcií je možné na vzorku napúšťať dva plyny a porovnať výsledné zloženie atmosféry po interakcii s povrchom vzorky so spektrom získaným na inertnej referencii (Al_2O_3).

XPS

Táto metóda funguje na princípe stimulovanej emisie elektrónov z látky pomocou roentgenového žiarenia. Toto žiarenie sa získava dopadom elektrónov urýchlených vysokým napätím na kovovú anódu.

Rentgenové svetlo s primárnou energiou $E = h\nu$ dopadá na vzorku a excituje elektróny v nej. Ak je E dostatočne vysoká, môže byť elektrón z látky emitovaný.

Rozlišujeme kinetickú energiu emitovaných elektrónov E_K , ktorú priamo meriame a tzv. väzbovú energiu E_B , podľa ktorej vynášame spektrum a určí sa podľa vzťahu:



Obr. 5 Schéma k vysvetleniu väzbovej energie E_B

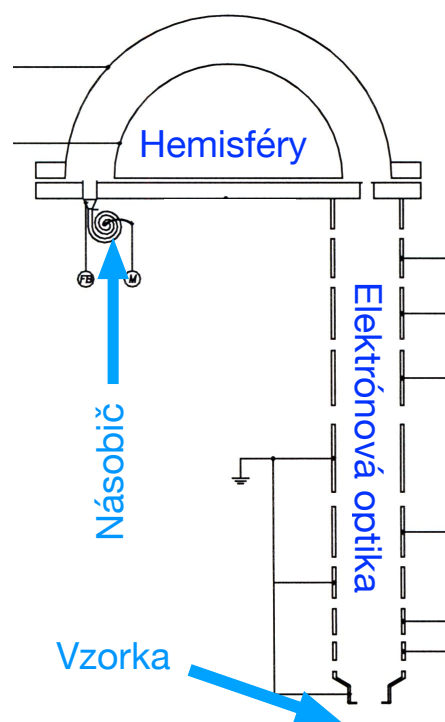
$$E_B = E - E_K - \chi \quad (3)$$

Kde χ je výstupná práca z danej látky. E_B tiež predstavuje rozdiel medzi energiou príslušnej hladiny a Fermiho energie E_F (viz. obr. 5). Výpočet E_B môže byť ovplyvnený nabíjaním vzorky, ktoré sa prejaví ako posun v spektre.

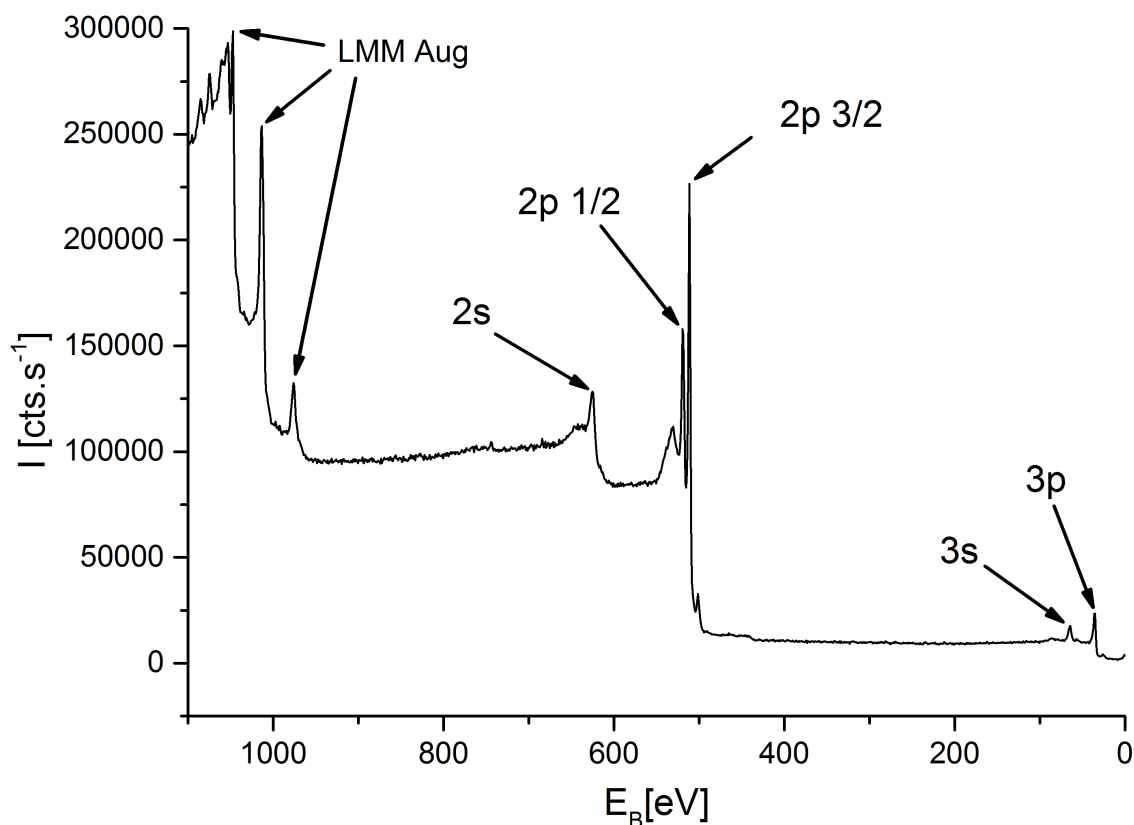
Pomocou hemisférického analyzátora a sústavy elektród (obr. 6) je možné odfiltrovať len elektróny s istou energiou E_K . Tie sú následne zachytené násobičom čím získavame závislosť množstva emitovaných elektrónov na ich energii.

Pretože je stredná voľná dráha elektrónu s energiou stovky eV v pevnej látke veľmi malá [\sim nm], dostávame signál len z niekoľkých monovrstiev povrchu vzorky.

V spektre sú vidieť výrazné píky odpovedajúce energetickým hladinám v atóme. Tie sú charakteristické pre každý prvok (obr. 7). Po každom píku dôjde k nárastu pozadia, ktorý je spôsobený elektrónmi, ktoré stratili časť kinetickej energie oproti priamej emisii z atómu.



Obr. 6 Schéma hemisférického analyzátora fotoelektrónov [18]



Obr. 7 Modelové XPS spektrum vanádu (Vzorka 4, viz. kap. Príprava vzoriek)

Významné sú tzv. charakteristické stráty, napríklad strata energie na vybudenie vibrácie vodivostných elektrónov v kove (tzv. plazmón), čo je vidieť ako malý pík s vyššou väzbovou energiou E_B za primárnym vrcholom.

Ďalej je možné rozoznať štiepenie hladín v dôsledku spin orbitálnej interakcie, čo spôsobuje vznik dubletu píkov s istým pomerom intenzít a rozostupom energií (viz. obr. 7 pík hladiny 2p).

Významný, aj keď pomerne malý vplyv (desatiny až jednotky eV) na energiu emisie má chemický stav látky. Emitovaný elektrón je brzdený kladným atómovým zvyškom, čím stratí určité množstvo energie (tzv. relaxačná energia). Zmena chemického stavu spôsobí zmenu hustoty elektrónov v okolí atómu. Tieto elektróny môžu čiastočne odtieniť náboj vzniknutej diery a tak pozmeniť energiu odchádzajúceho elektrónu.

Ďalej energiu emisie ovplyvňuje aj hustota stavov elektrónov, závislá na veľkosti častice - tzv. size effect - ktorý sa uplatní až do približne 1000 atómov v častici. Je tak možné rozoznať nanoskopické zhľuky desiatok atómov, od súvislej kovovej vrstvy.

Pri kvantitatívnej analýze spektra je potrebné dbať na to že pravdepodobnosť emisie elektrónu, pri rovnakej intenzite budiaceho žiarenia závisí na pravdepodobnosti interakcie budiaceho žiarenia s konkrétnou hladinou. Intenzitu píkov je preto potrebné normovať tzv. citlivostným koeficientom K podľa vzťahu:

$$I = \frac{i}{K} \quad (4)$$

Kde i je odmeraná intenzita pre daný pík a I je korigovaná hodnota ktorá odpovedá množstvu atómov na povrchu vzorky. K je rozdielne pre rôzne prvky ako aj pre jednotlivé píky.

Z útlmu intenzity spektier podložky naparenou vrstvou vieme odhadnúť jej hrúbku. Za predpokladu že nová vrstva je polykryštalická (tj. nedochádza k difrakcii) a analyzátor sníma len elektróny ktoré vyletujú kolmo z povrchu je relatívna intenzita píku z podložky daná exponenciálnym poklesom. Hrúbka naparenej vrstvy sa dá odhadnúť ako:

$$d = \lambda \ln \frac{I_0}{I} \quad (5)$$

Kde I , I_0 je intenzita píku po, resp. pred naparením tieniacej vrstvy, d je hrúbka vrstvy a λ je stredná voľná dráha elektrónu daná materiálom naparenej vrstvy a kinetickou energiou elektrónu. Napríklad pre naparený vanád a elektrón pochádzajúci z píku céru $3d\ 3/2$ (~918,6 eV) je stredná voľná dráha asi 12,4 Å [19].

Po emisii tzv. primárneho elektrónu zostáva v elektrónovom obale diera, do ktorej buď žiarivo relaxuje elektrón z vyššej hladiny za vzniku sekundárneho roentgenového žiarenia, alebo je pri relaxácii emitovaný tzv. Augerov elektrón, ktorý odnesie energiu relaxácie namiesto sekundárneho fotónu. Augerove elektróny v základe menujeme 3 písmenami, ktoré postupne označujú hladiny (K, L, M N...) z ktorej bol emitovaný primárny elektrón, z ktorej bola diera zaplnená a z ktorej bol emitovaný sekundárny elektrón. Najintenzívnejšie sú píky pre ktoré sú posledné dve hladiny rovnaké, napríklad pre vanád séria LMM (viz. s. 10. obr. 7). Pretože ide o prechody zasahujúce viacero hladín, dochádza k štiepeniu na viacero píkov.

Z charakteru Augerovej emisie vyplýva, že jej energia je daná materským materiálom, nie budiacim žiarením. Ak sčítame polohu namereného Augerovho píku v E_K a polohu určitého fotoemisného píku (najintenzívnejšieho) v E_B patriaceho rovnakému prvku, získame tzv. modifikovaný Augerov parameter A' , ktorý je invariálny voči nabíjaniu vzorky a je citlivý na chemický stav.

ÍONOVÝ BOMBARD

Cieľom bombardu je očistiť vzorku od povrchových nečistôt. To sa docieli urýchl'ovaním iónov, najčastejšie chemicky inertných vzácnych plynov s energiou stovky až tisíce eV na vzorku - terčik.

V ionizačnej komore iontového dela sa ionizuje argón, pomocou emisie elektrónov z katódy. Použité urýchl'ovacie napätie pre elektróny je 100 až 200 eV čo je napätie vhodné na ionizáciu argónu. Vzniknuté ionty sú urýchlené a fokusované na vzorku.

Nevýhodou metódy je možné porušenie povrchového stavu vzorky, implantácia plynu pod povrch či tendencia cérovej podložky sa počas bombardu redukovať - strácať kyslík vďaka preferenčnému odprašovaniu ľahších prvkov.

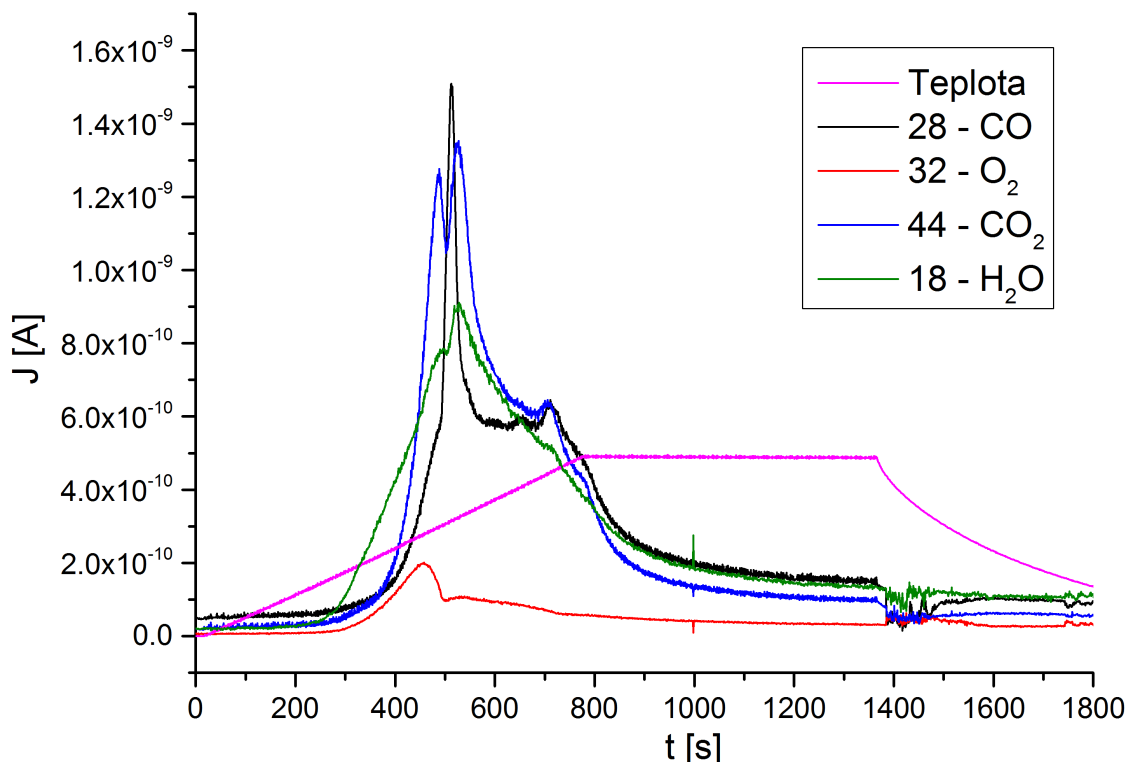
PRÍPRAVA VZORIEK

Podložky pre depozíciu vzoriek, pozostávajú z P dopovaného kremíkového waferu s hrúbkou 0,53 mm. Vďaka zvýšenej vodivosti je pripravená vzorka menej náchylná na nabíjanie pri snímaní spektra XPS.

Wafer bol narezaný na štvorce asi 10 mm x 10 mm. Vzorky boli vložené do pece a postupne vyhriate na 1150 °C po dobu 15 minút. Ohrev prebiehal na vzduchu za atmosférického tlaku. Tým sa dosiahol vznik vrstvy SiO₂, ktorá bráni prípadnej difúzii kremíka na povrch. Následne bola pec otvorená aby bolo dosiahnuté rýchleho ochladenia podložiek a zabránilo sa vzniku príliš hrubej oxidovej vrstvy na povrchu waferu. Jedna z podložiek bola po tomto kroku kontrolne odmeraná pomocou XPS aby sa overilo jej povrchové zloženie. Hrúbka oxidovej vrstvy bola odhadnutá na najmenej 50 Å.

Následne boli podložky premiestnené do magnetrónu, kde na ne bola naprášaná vrstva oxidu Céru s hrúbkou asi 20 nm. Podľa charakteru magnetrónového naprašovania vieme o vrstve že je polykryštálická a že bude obsahovať istý podiel nečistôt hlavne v podobe uhlíka.

Merania v UHV aparátúre prebiehali po nainštalovaní vanádového vyparovadla do aparátúry a následnom vypečení. Pracovný tlak v aparátúre sa pohyboval okolo $2 \cdot 10^{-10}$ torr.



Obr. 8 QMS spektrum prvého ohrevu vzorky po vložení do aparátúry

Po vložení do aparatury boli podložky očistené ohrevom na 800 K s výdržou 10 minút a následným chladnutím aby sa dosiahlo desorpcie nečistôt.

Na obr. 8 je vidieť QMS spektrum odmerané počas čistenia cérovej podložky pred naparením vanádu. Je vidieť masívna desorpcia uhlíkatých nečistôt a vody pochádzajúcich z atmosféry. Teplota je do spektra vynesená pomocou prevodu z napätia termočlánku ako prúd, 1 °C odpovedá 10^{-12} A.

Následne bol ohrev zopakovaný v atmosfére kyslíka pri tlaku $3 \cdot 10^{-9}$ torr, aby sa dosiahlo opätovnej oxidácie cérovej podložky.

Po očistení bolo zosnímané XPS (viz. s. 15 obr. 10). Pre všetky merania bola použitá Al anóda, ktorej vlnová dĺžka $K\alpha$ je 1486,6 eV.

Pre meranie boli pripravené 4 rôzne vzorky.

1. Vzorka naparená tenkou vrstvou vanádu
2. Vzorka naparená tenkou vrstvou vanádu v O_2 atmosfére ($3 \cdot 10^{-9}$ torr O_2)
3. Vzorka naparená hrubou vrstvou vanádu
4. Vzorka 3 bola opätovne naparená hrubou vrstvou vanádu za nižšieho tlaku dosiahnutého pomocou sublimačnej vývevy.

Naparením tenkých vrstiev sa rozumie expozícia vyparovadlu 165s (2:45 min) hrubou čas 1560s (26 min). Vyparovalo sa pomocou zariadenia MEBES (mikro-elektrónový vyparovací systém) z vanádového drátu, pri emisnom prúde 8 mA a urýchľovacom napätí 1kV.

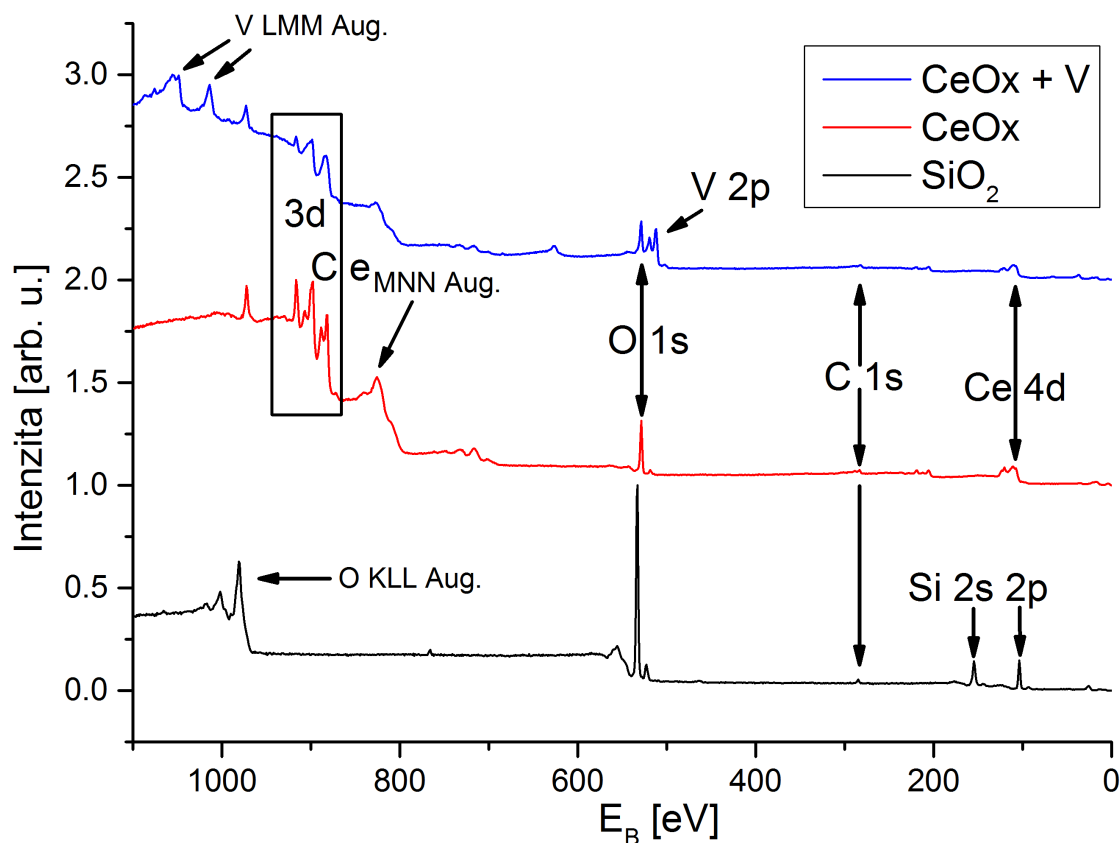
Naparovanie (obr. 8) bolo rozdelené do intervalov po jednej minúte s minútovými pauzami, kedy bola vzorka prekrytá clonou, aby sa predišlo nadmernému ohrevu vzorky žiarením vyparovadla.



Obr. 9 Cérová podložka (modrá) počas naparovania, zatienená clonou

3 Výsledky merania

ANALÝZA PRIPRAVENÉHO POVRCHU



Obr. 10 XPS spektrá procesu prípravy vzorky 1, vzostupne: Si podložka, naprášený CeOx a naparenie V. Intenzity normované na rovnakú výšku

Na obr. 10 je vidieť postup prípravy tenkej vzorky 1. Na kremíkovej podložke je vidieť intenzívny pík kyslíku a slabšie kremíkové. V ďalších krokoch je vidieť že vrstva SiO₂ bola prekrytá naprášenou vrstvou CeO_x. Je vidieť zložitá štruktúra cérových d-píkov, ktorá je citlivá na jeho oxidačný stav [20]. Naparenie vanádu sa prejaví ako intenzívny dublet 2p elektrónov v oblasti 520 až 510 eV. Tento dublet je rovnako citlivý na oxidačný stav a pre vysoké oxidy sa môže posunúť až o 5eV k vyšším väzbovým energiám [21] (viz s. 16 tab. 4). Vanád je viditeľný aj ako séria augerových píkov LMM.

Na všetkých spektrách je vidieť uhlík ako drobný pík 1s na tesne pod 300 eV. Znečistenie uhlíkom je nezanedbateľné, pretože citlivostný koeficient je pre tento pík malý (tab. 1).

Prvok	Pík	K
V	2p 3/2	1,3
O	1s	0,66
C	1s	0,25

Tab. 1 Citlivostné koeficienty použité pre rozbor XPS spektier [22]

Energetická kalibrácia spektier (tj. posun spektier aby energie vybraného píku boli zhodné s tabuľkovými hodnotami) bola vykonaná na pík 3d 3/2 céru s polohou 916,8 eV, ktorý prislúcha oxidačnému číslu IV [20]. Pre spektrá hrubých vzoriek v ktorých nie je céer viditeľný sú spektrá kalibrované na 2p 3/2 pík kovového vanádu, s energiou 512,4 eV [21].

Ďalej sme vyhodnotili útlm pre cérový pík Ce 3d 3/2. Intenzita bola určená v rozmedzí 914 až 920 eV s preložením lineárneho pozadia. Pomocou vzťahu (4) a strednej voľnej dráhy elektrónov tejto energie pre vanád 12,4 Å [21] sme určili hrúbku tenkých vzoriek 1 a 2 na 6 resp. 4 monovrstvy- ML (jedna ML predstavuje asi 3 Å) - viz. tab. 2. Ide však o hrubý horný odhad, vzhľadom ku zmene chemického stavu CeOx podložky po naparení (viz. s. 18 obr. 12) ktorá pík Ce 3d 3/2 dodatočne tlmí. Hrubé vzorky sú podľa času naparovania (viz. kap. Príprava vzoriek) asi o rád hrubšie oproti tenkým.

Integrálna Intenzita [arb. u.]			Hrúbka vrstvy [Å]
Vzorka	Pred	Po	
1	1426	371	16,7
2	1252	486	11,8

Tab. 2 Určenie hrúbky naparenej vrstvy podľa útlmu intenzity cérového píku na 916.8 eV

Na obr. 11 je XPS spektrum v oblasti vanádového dubletu okamžite po naparení pre všetky vzorky. Je vidieť že kovové vzorky majú kvalitatívne zhodné spektrum aj keď pre hrubé vzorky je výsledný pík silnejší (tab. 3). Naopak pre vzorku 2 naparenú v kyslíkovej atmosfére získavame pík podstatne širší a posunutý k vyšším energiám. Pravdepodobne ide o nestechiometrickú zmes oxidov (tab. 3).

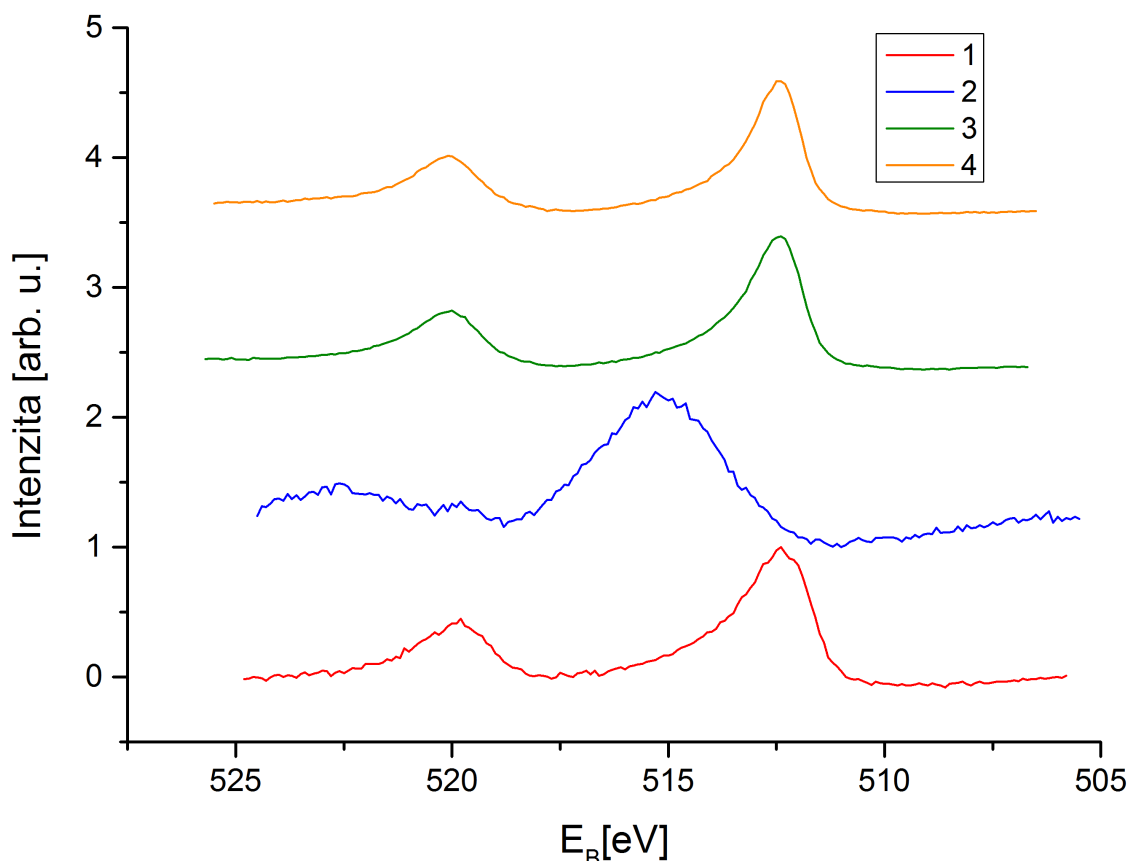
Vzorka	Poloha [eV]	Plocha [arb. u]
1	512,4	10709
2	514,9	7738
3	512,5	27773
4	512,5	28091

Tab. 3 poloha a intenzita píku V2p 3/2 po naparení vzoriek (k normovanému obr. 10)

Oxidačné číslo	Poloha píku
5	517,2
4	515,8
3	515,3
2 a 1	513,7
0	512,4

Tab. 4 poloha píku Vp2 3/2 v závislosti od oxidačného čísla vanádu [21]

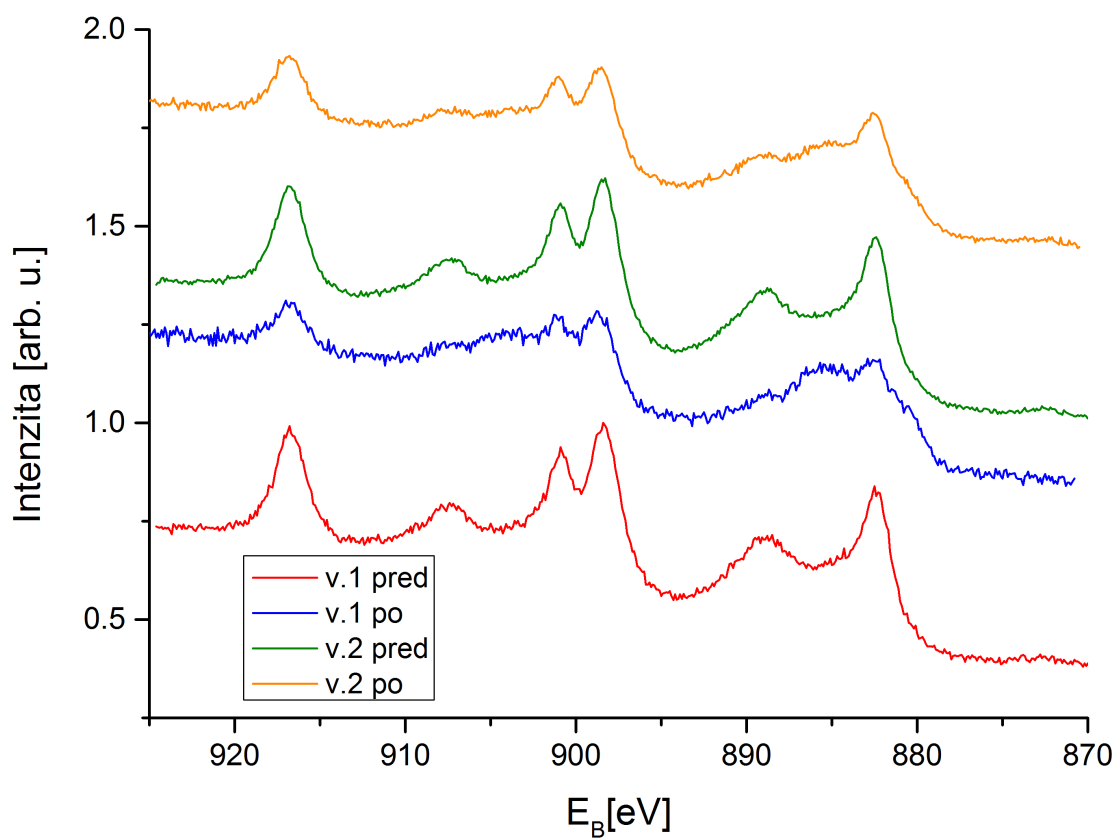
Spektrum vzorky 2 po naparení neobsahuje podiel kovovej zložky s píkomi na 512,4 eV (obr. 11). Tento tvar je možné vysvetliť tým, že vanád reaguje pri depozícii s kyslíkom už v priestore aparatury a na povrch vzorky dosadá vo forme oxidu.



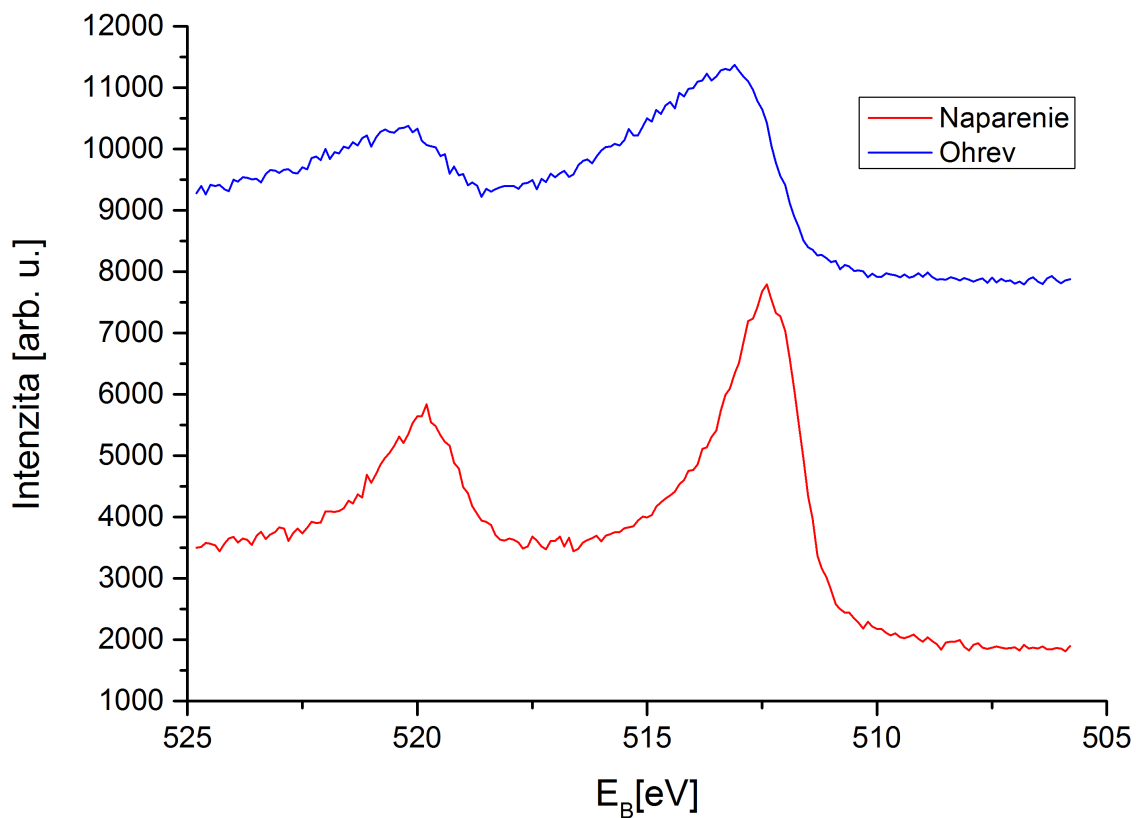
Obr. 11 Stav dubletu V2p vzoriek 1 až 4 po naparení vanádu, normalizované na rovnakú výšku (pre polohy a plochy viz. s. 16 tab. 3)

Pri naparení tenkých vzoriek 1 a 2 je vidieť že došlo k redukcii cérovej podložky, čo sa prejaví hlavne ako vyplnenie “sedla” medzi dubletom vrcholov na 886 eV (obr. 11) [20]. Po naparení V je podložka vzorky 2 redukovaná o niečo menej. U vzoriek 3 a 4 boli píky céru úplne prekryté, a jeho stav nie je možné posúdiť.

Vzorka 1 bola po naparení vanádu znečistená uhlíkom, preto bola pre očistenie ohriata na 800K s výdržou 5 min. Výsledkom bol posun k píku zodpovedajúcemu oxidu vanádu (obr. 13). Kyslík na oxidáciu vanádu sa pravdepodobne uvoľnil z cérovej podložky. Počet zoxidovaných atómov vanádu je veľmi malý oproti celkovému počtu atómov céru v podložke na ktorú bol vanád naparený. Ak dochádza k oxidácii vanádu kyslíkom z podložky, efekt na spektrum céru je minimálny. V XPS spektre sa neprejavila žiadna zmena v cérovom multiplete.



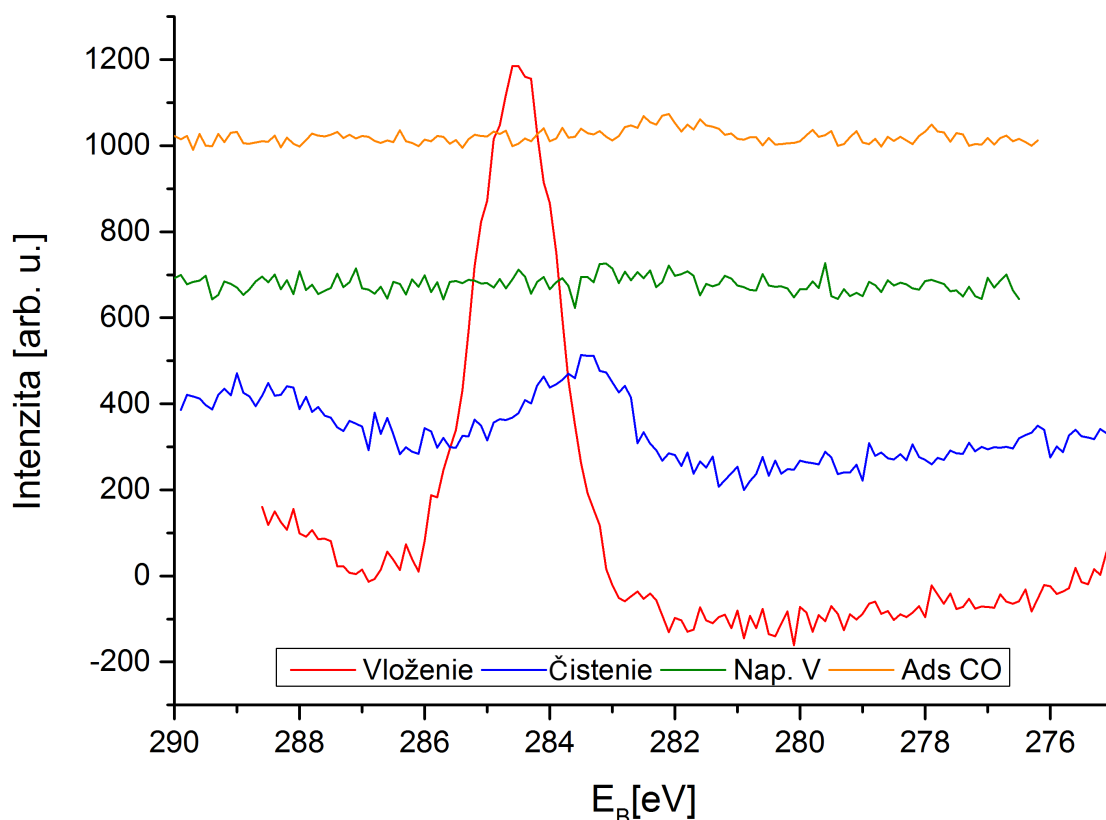
Obr. 12 Stav cérového multipletu pred a po naparení tenkých vzoriek. Spektrá normované na rovnakú výšku.



Obr. 13 Zmena vanádového píku vzorky 1 po naparení a následnom ohreve

ADSORPCIE O₂ A CO

Vzorky boli v aparátúre vystavené molekulárnemu zväzku CO s celkovou expozíciou 5L pri rôznych teplotách. Na plyn významne reagovali len hrubé vzorky 3 a 4, ktoré vykazovali silnú adsorpciu za izbovej teploty. K adsorpcii došlo len pri expozícii čerstvo naparenej vrstvy. Následnými meraniami TDS neboli detegované žiadne desorbujúce uhlíkové zlúčeniny. Po TDS bola adsorbcia CO zopakovaná a k merateľnej adsorpcii nedošlo.



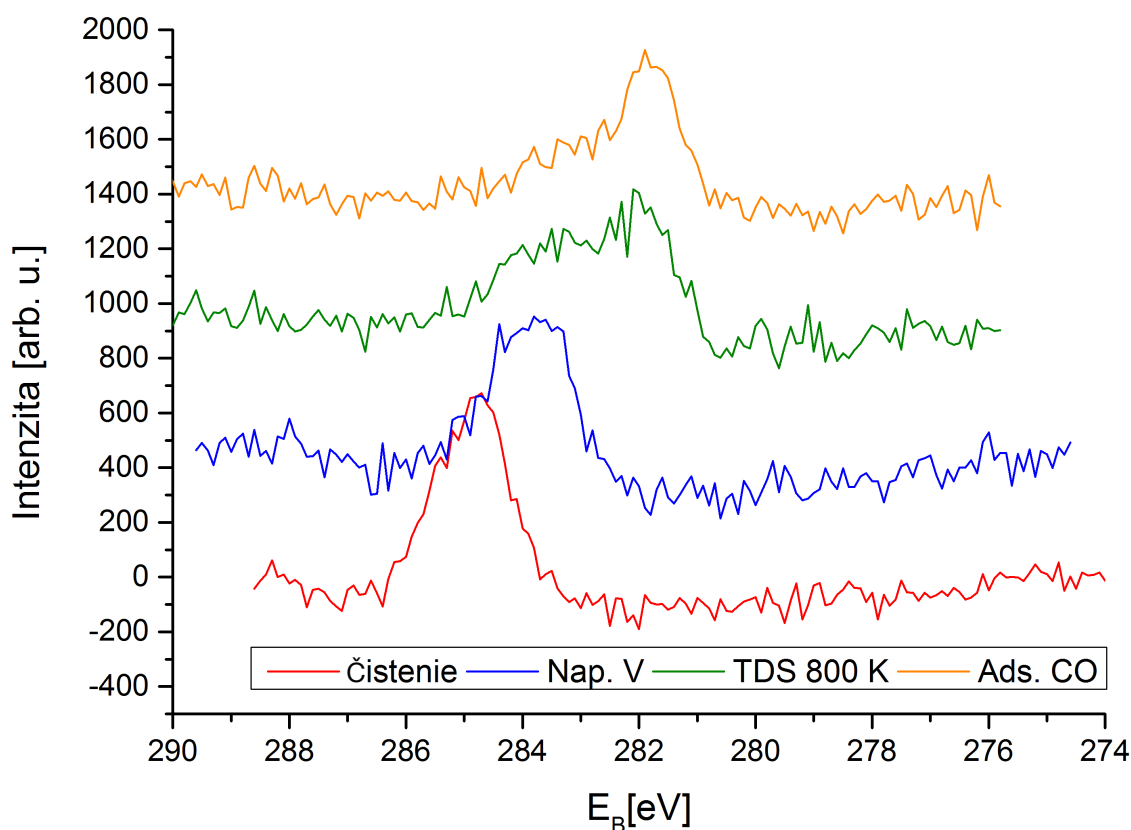
Obr. 14 Uhlíkové znečistenie vzorky 4, nenormované

Vývoj uhlíkového znečistenia vzorky 4 je vidieť na obr. 14 pre pík 1s uhlíka. Spektrá odpovedajú vzostupne vloženiu do aparátúry, čistiacej procedúre, napareníu vanádu a prvej adsorbpcii CO.

Po expozícii CO (obr. 14) je vidieť vznik malého píku na 282 eV, čo zodpovedá uhlíku v karbidickej väzbe [23] a vzniku karbidu vanádu - VC. Energetický posun od adsorbátov a grafitického uhlíka (~286 resp. 284 eV [23]) spôsobených nečistotami v atmosfére ku karbidickému uhlíku po adsorbpcii CO je analogický pre kovové vzorky 1,3 a 4. Grafitický uhlík ktorý na cérovej podložke zostal po očistení vzorky pred naparením vanádu pravdepodobne pochádza z naprašovania CeOx.

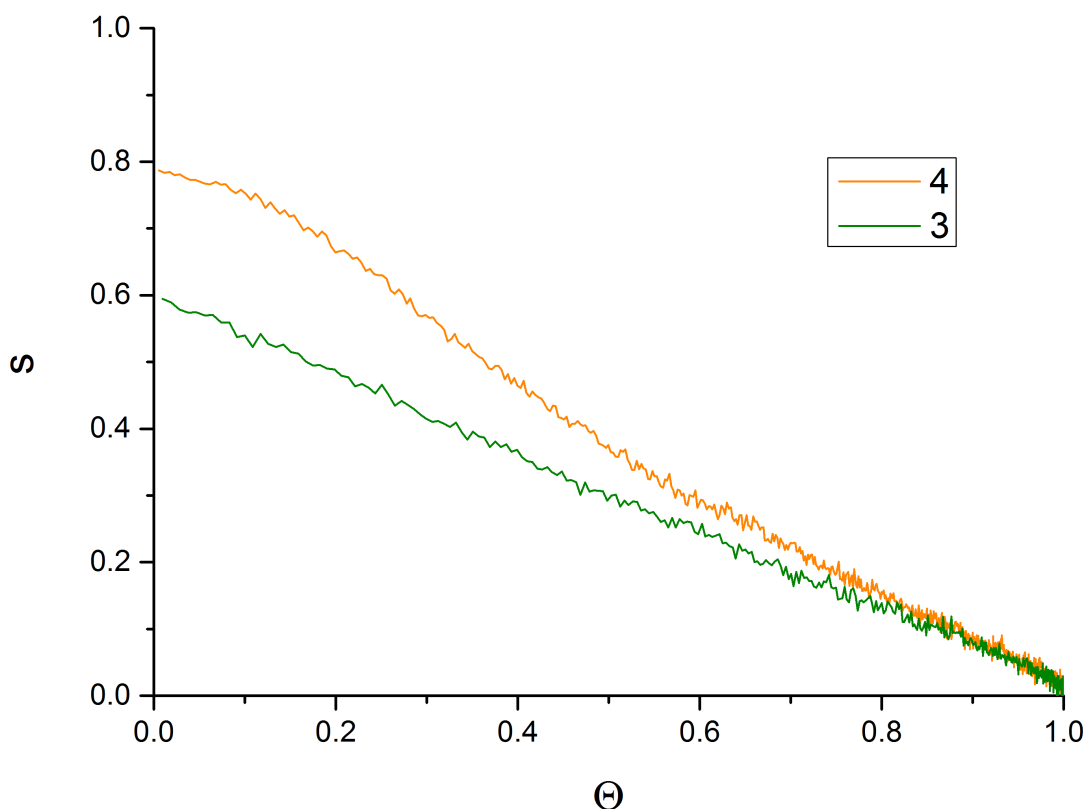
Uhlíkové znečistenie bolo po naparení hrubej vrstvy V na vzorku 4 na úrovni šumu spektra, vďaka nižšiemu tlaku dosiahnutého pomocou sublimačnej vývevy (viz. kap. Príprava vzoriek). Naproti tomu bol karbidický pík na vzorke 1 a 3 pozorovaný už po naparení vanádovej vrstvy (obr. 15), pravdepodobne ide o reakciu so zvyškovou atmosférou v aparátúre. Pri vzorke 2 naparenej v kyslíkovej atmosfére sa karbid nevytvoril.

Vývoj uhlíkového znečistenia vzorky 1 je vidieť na obr. 15. Spektrá odpovedajú vzostupne stavu po očistení, naparení vanádu, ohreve na 800 K a prvej adsorpcii CO. Je vidieť posun uhlíkového píku po naparení vanádu, ale karbidický uhlík na 282 eV vzniká vo veľkom až po ohreve vzorky, ktorý mal za cieľ vzorku po naparení očistiť.



Obr. 15 Vývoj uhlíkového znečistenia pre vzorku 1, normované na rovnakú výšku

Pre adsorpcie CO na vzorky 3 a 4 bola pomocou vzťahov (1) a (2) vyhodnotená adsorbčná krivka (obr. 16). Z tvaru adsorpcnej krivky vzorky 4 usudzujeme že pri malých pokrytiach θ sa uplatní aj adsorpcia cez prechodový stav. Naopak pre vzorku 3 je adsorpcná krivka anomálne rovná, z čoho vyplýva že adsorpcia prebieha priamo.



Obr. 16 Adsorpčná krivka pre adsorbpcie CO na vzorky 3 a 4

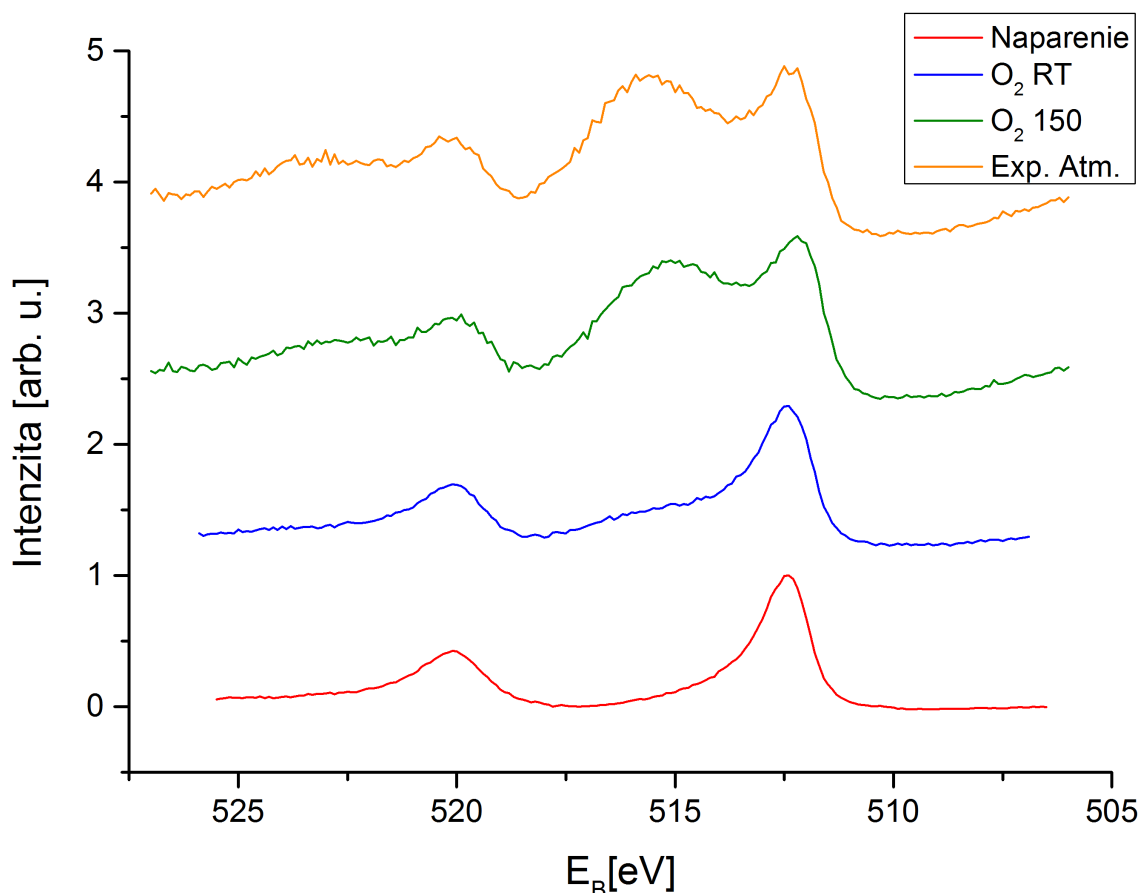
Na obr. 16 je tiež vidieť že koeficient ulpenia je pri $\theta = 0$ vyšší pre vzorku 4. Z celkovej absolútnej plochy nad nameranými odrazovými krivkami (viz. s.8 obr. 4) bolo zistené že vzorka 4 adsorbovala viac ako dvojnásobné množstvo plynu.

Namerané dáta je možné vysvetliť tým že adsorpciou CO dochádza k jeho disociácii a uvoľnený uhlík reaguje za vzniku karbidu vanádu. Uhlík v karbidickej väzbe obsadzuje adsorpčné pozície, ktoré nie je možné opätovne uvoľniť.

Vystavenie vzoriek kyslíku malo za cieľ ukázať že cérová podložka je schopná viazať kyslík, čo by sa prejavilo ako adsorpcia v QMS a zmena v cérovom multiplete v XPS. Tiež po adsorpcii CO by expozícia kyslíkom mohla spôsobiť reakciu produktov na povrchu vzorky a ich následnú desorpciu hlavne v podobe CO_2 .

Adsorpcia kyslíka na vzorky s kovovou vrstvou nemala vplyv na intenzitu píku uhlíka ani nepozmenila tvar cérového multipletu ani sa významne neprejavila na spektrách QMS. Boli však pozorované zmeny oxidačného stavu vanádu.

Na obrázku 17 je vidieť naparenú hrubú vanádovú vrstvu, jej expozíciu po 5L kyslíku za izbovej a zvýšenej teploty a následne stav po expozícii atmosfére.



Obr. 17 Vývoj oxidačného stavu vanádu na vzorke 4 pri expozícii kyslíkom. Normované na rovnakú výšku

Je vidieť nárast sekundárneho širokého píku na $E_B \approx 515$ eV zodpovedajúcemu oxidu. Oproti stavu po naparení vzorky 2 (viz. s. 16 obr. C) je vidieť stála prítomnosť píku na 512 eV odpovedajúcemu kovovému vanádu. Následne je vidieť určitý rozdiel po vybratí vzorky na atmosféru, čo zodpovedá extrémnej expozícii kyslíkom. Na vanádovej vrstve teda dochádza k pasivácii vrstvou oxidu na niekoľkých vrchných monovrstvách, cez ktoré je kovový vanád v spektre XPS stále viditeľný. Pomocou útlmu píku na 512 nm a vzťahu 5 pre $\lambda = 18,37$ Å [19] vieme určiť

hrúbku vrstvy:

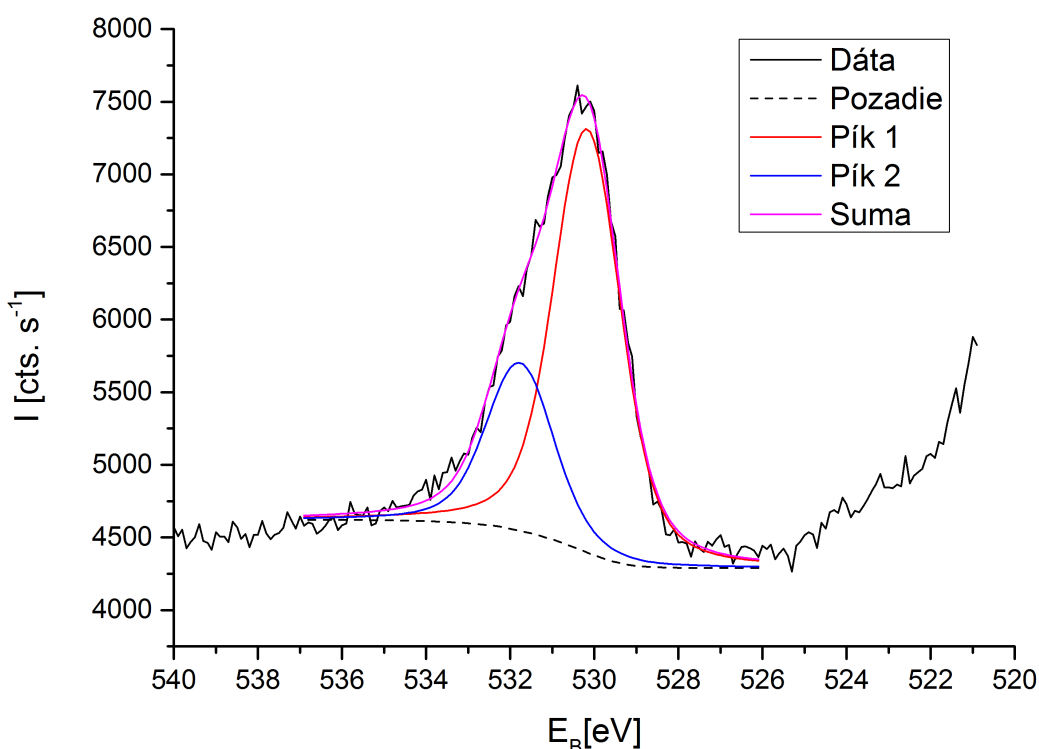
Je vidieť že vzorka 4 bola pasivovaná vystavením atmosfére do hĺbky asi 10 monovrstiev (1 mnv. je asi 3 Å).

Integrálna Intenzita [arb. u.]		Posledné meranie	Hrúbka vrstvy [Å]
Vzorka	Naparenie		
3	17359	11172	8,1
4	17552	2782	33,8

Tab. 5 Určenie hrúbky pasivačnej vrstvy vanádu

CHEMICKÉ ZLOŽENIE

Pri ďalšom rozbere XPS spektier boli píky V2p 3/2, C1s a O1s nafitované pomocou Shirleyho pozadia a Voightových funkcií (obr. 18) v programe KolXPD. Shirleyho pozadie vychádza z modelu neelastických strát elektrónov v látke a modeluje postupný nárast pozadia v rámci píku odpovedajúci týmto stratám. Voightova funkcia predstavuje súčet lorentzovského a gausovského píku, každého s vlastnou pološírkou a amplitúdou. Jej tvar je vhodný pre fitovanie väčšiny píkov v spektre XPS.



Obr. 18 Modelový fit kyslíka (viz. tab. 6 meranie 25) s vyznačeným Shirleyho pozadím

Vzhľadom na typickú situáciu kedy sme odmerali buď jeden dominantný pík rozšírený asymetricky smerom k vyšším väzbovým energiám, prípadne menší sekundárny pík, boli pre fitovanie použité jedna až dve Voightove funkcie. V prípade dvoch funkcií boli ich parametre zvolené rovnaké (pološírka gausovskej a lorentzovskej zložky), ak to vystihlo charakter nameraných dát. Následne boli určené normované plochy a polohy píkov, pre všetky spektrá (tab. 6).

Vzorka	Č. m.	Dej	C 1			C 2			O 1			O 2			VOx		V		Podiel VOx
			E _B [eV]	I [arb. u.]	E _B [eV]	I [arb. u.]	E _B [eV]	I [arb. u.]	E _B [eV]	I [arb. u.]	E _B [eV]	I [arb. u.]	E _B [eV]	I [arb. u.]	E _B [eV]	I [arb. u.]	E _B [eV]	I [arb. u.]	
1	1	Vloženie	284,77	4728					531,2	4485	529,2	11950							
	2	Čistenie	283,7	3640					530,3	7735	529	28847							
	3	Np V	283,4	2532	281,8	2184			530,9	2932	529,3	17261			514,2	861	512,4	8238	0,09
	4	Ohrev 800	283,2	952	281,8	3272			531,4	3813	529,5	18757			514,2	2454	512,8	4737	0,34
	5	Ads CO RT	283,2	1336	281,6	2640			530,2	7141	529,2	18213			514,1	2436	512,7	5678	0,30
2	6	Čistenie	283,6	4472							529,1	31690							
	7	Np V	283,7	3056					530,4	17729	529,4	15931			514,9	5953			1,00
	8	Ads CO RT	283,6	3008					530,6	11535	529,4	17938			514,9	4726			1,00
	9	Ads CO 400	283,7	4120					530,5	16654	529,4	16390			515	5368			1,00
	10	Ads CO 660	283,7	4092					530,5	13758	529,4	16422			514,9	5493			1,00
	11	Ads O 600	284,9	284	283,4	2348			530,5	10181	529,4	18343			515,3	5932			1,00
	12	Ads O 800	284,8	888	283,4	1964			530,7	11657	529,5	20497			515,3	5204			1,00
	13	Bombard							530,7	10338	529,4	19220			515	4177			1,00
3	14	Vloženie	284,5	8772					531	6326	528,9	17982							
	15	Čistenie	283,2	1500					530	3400	528,8	24426							
	16	Np V			282,3	640			536	2426	531,4	13629			514	1027	512,5	21364	0,05
	17	Ads CO RT			282,1	1256			535	5534	531,2	6584			514	922	512,5	19615	0,04
	18	TDS 800			281,9	1416			534,5	1741	531,1	14873			514,2	825	512,5	17869	0,04
	19	Pauza			282	1008			533,9	1640	531	14650			514,5	983	512,5	14045	0,07
	20	Bombard			281,7	2048			533,2	2637	530,7	13716			514,5	927	512,5	13709	0,06
4	21	Ads CO RT			281,7	2340			531,1	12405	530,1	11287			514,5	970	512,4	13750	0,07
	22	Np V							531,5	12557					514	1257	512,5	21609	0,05
	23	Ads CO RT			282,3	1652			534,3	3470	530,8	7076			514	1181	512,5	19376	0,06
	24	TDS 800			282,2	568			535	1278	531,4	8361			514	963	512,5	19870	0,05
	25	Ads O RT			282,1	528			531,8	4125	530,2	10397			515	1990	512,4	12000	0,14
	26	Ads O 450			282	340			531,4	7011	530	14337			514,7	5763	512,2	7670	0,57
	27	Ads CO 450			282	296			530,5	8188	530,2	13485			514,9	4633	512,3	7258	0,61
	28	Atm	284,6	4364	283,7	198			531,9	2963	530,2	12594			515,3	6592	512,3	3424	0,66

Tab. 6 Namerané polohy a integrálne intenzity píkov, normované citlivosťnými koeficientami (viz. s. tab. 1)

Legenda	
Dej	Popis
Vloženie	Stav podložky po vložení - cérová podložka
Čistenie	Ohrev na 800 K, výdrž, chladnutie, ohrev na 800 K v kyslíku, výdrž
Ohrev 800	Ohrev vzorky na 800 K
Np V	Naparenie V, podľa vzorky
TDS	Termodesorpcia, maximálna teplota v K
Ads CO 500	Adsorpcia, použitý plyn, teplota v K alebo RT=300 K
Bombard	Čistenie vzorky iontami Ar
Pauza	Vzorka ponechaná v komore cca. 23 hodín
Atm	Expozícia vzorky atmosfére, následne vloženie a odemranie XPS bez čistenia

Tab. 7 Vysvetlivky podexperimentov v tabuľke 6

V prípade že fitovacia procedúra rozozná dva diskkrétne píky, je to známka dvoch chemických stavov prvku. Jeho interpretácia v prípade Vanádu je zrejmá- pík na 512 eV predstavuje kov, vyššie energie potom predstavujú stavy s vyššími oxidačnými číslami [21]. V prípade uhlíka ide o adsorbáty resp. grafitický uhlík pre vyššie energie (286 resp. 284,5 až 285 eV) a karbidický uhlík s energiou okolo 282 eV [23]. V prípade kyslíka pík s energiou 530 eV môže patriť oxidu céru - tzv. lattice oxygen [20], ako aj oxidu vanádu [21].

Píky tabuľke 6 sú usporiadaná podľa prvkov, v prípade dvoch píkov je ten s vyššou väzbovou energiou naľavo. Prázdne miesta v tabuľke predstavujú buď fit jedným píkom, ktorý sa využil v prípade že jeho odchýlka od nameraných dát bola uspokojivá, alebo meranie, ktoré žiadny pík neobsahuje (napr. vanád pred naparením).

Interpretácia dát v tabuľke 6

Kyslík

Vo väčšine prípadov je rozostup kyslíkových píkov vo fite malý. Rozloženie na dve zložky, pomohlo lepšie popísať zmeny na povrchu vzorky, ale ich interpretácia je problematická/nejednoznačná.

V tabuľke vidíme kyslíkový pík s energiou ~529,3 eV. Tento pík je prítomný stále pri vzorkách 1 a 2. Na vzorke 3 sa po naparení dôjde k posunu intenzívnejšieho píku kyslíka z energií 528,8 na 531,4 eV (č.m. 15 a 16). Pík s energiou asi ~530,5 eV je pre oxidovanú vzorku 2 významne silnejší ako pre vzorku 1. Usudzujeme teda že pík na 529,3 eV patrí kyslíku v podložke z oxidu

céru, ktorá je cez tenké vrstvy v spektre XPS viditeľná, Pík s vyššou energiou potom patrí oxidom vanádu.

Je možné že kyslíkový pík na vyšších energiách okolo 535 eV patrí kyslíku v molekulách adsorbovaného plynu [23] tj. napr CO alebo H₂O. Toto je podporené faktom že intenzita tohto píku narastie pri adsorpcii CO (č.m. 17 a 23) a následne poklesne po meraní TDS (č.m. 18 a 24). Rovnako sa objaví pri naparení vanádu bez použitia sublimačnej vývevy (č.m. 16), narozdiel od vzorky 4 (č.m. 22). Proti tomu sú merania TDS pri ktorých žiadna významná desorpcia plynov nebola zaznamenaná. Meranie 25 zase ukazuje, že vystavenie kyslíku tento pík potlačí.

Pík na 535 eV má nízku intenzitu a objavil sa pri hrubých vzorkách 3 a 4, kde je primárny pík kyslíku potlačený.

Vanád

V prípade vanádu vidíme jasné rozdelenie na kov a oxid. Vo väčšine spektier nachádzame pík vanádu na $E_B = 514\text{--}515$ eV, čo zodpovedá oxidačnému číslu 3 až 4 [21]. Namerané píky sú však niekoľko eV široké a pravdepodobne vznikli sumou signálu od rôznych oxidov (viz. s. 22 obr. 17).

Aj keď sa zdá že oxid na 514 eV v malej miere vzniká už pri naparení vanádu, ide pravdepodobne o dôsledok prirodzenej asymetrie vanádového píku, smerom k vyššej E_B . Naopak po vzniku oxidu je tento pík touto asymetriou krytý, až kým nedosiahne vyššej intenzity.

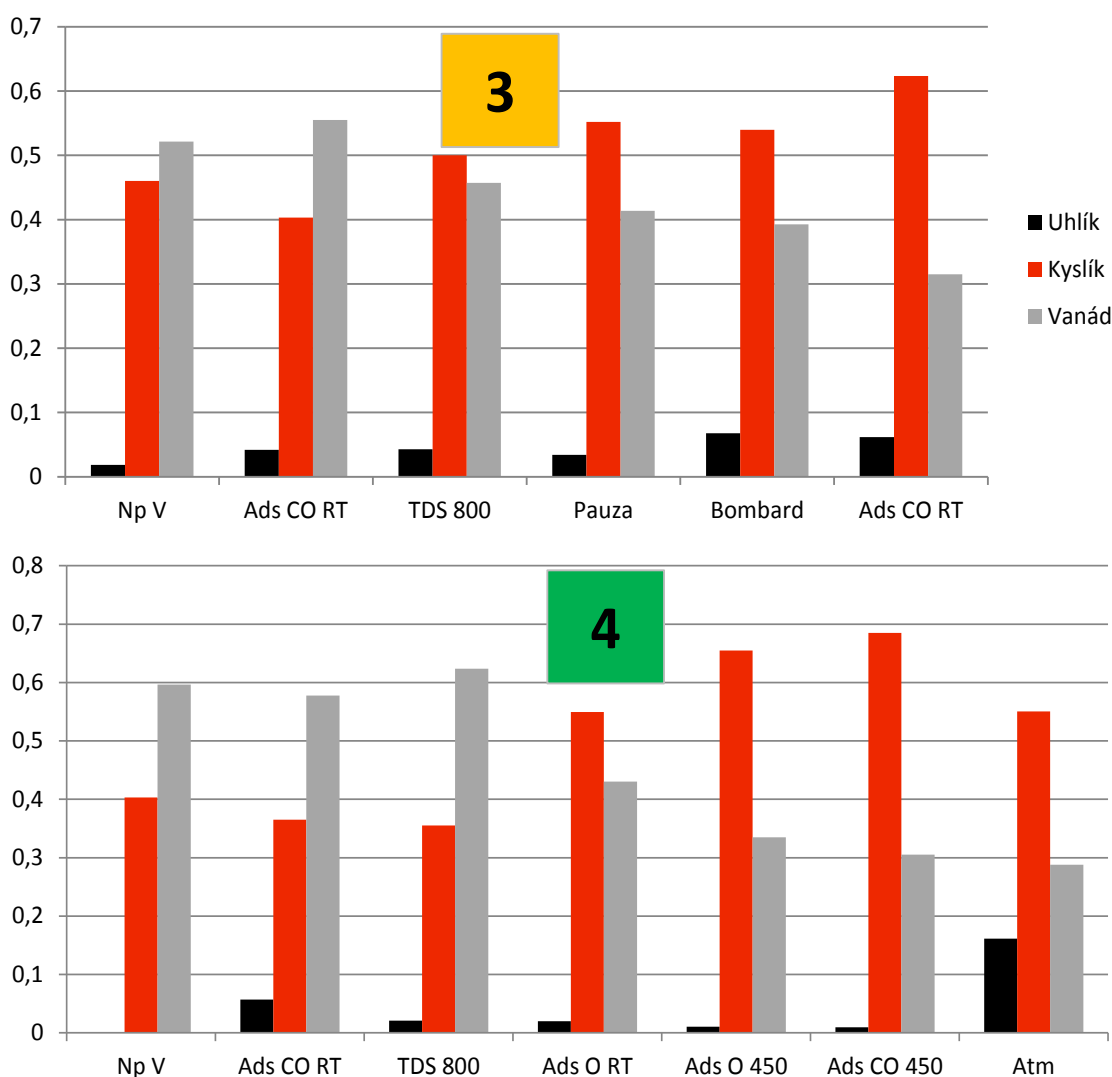
V stĺpci tab. 6 “podiel VOx” je vidieť pomer intenzity VOx ku celkovej intenzite vanádového píku danú súčtom VOx a kovového vanádu. Vidíme že pri ohreve vzorky 1 (č.m. 4) dochádza k významnej oxidácii, pravdepodobne od kyslíka od cérovej podložky, čo sa pri hrubých vzorkách neprejaví (č.m. 18 a 24), pretože uvoľnený kyslík nedifunduje cez hrubú vrstvu až na povrch vzorky.

Uhlík

Argónový bombard dokázal vzorku 2 uhlíka prakticky zbaviť (č.m. 13), na rozdiel od vzorky 3 kde sa uhlíkové znečistenie tvorené karbidom nezmenilo (č.m. 20). Karbidový pík je pri vzorke 4 na rozdiel od ostatných postupne utlmovaný (č.m. 23 - 27), napriek tomu sa schopnosť vzorky adsorbovať CO neobnoví.

Pre vzorku 2 po adsorpcii ^{29}CO k vzniku karbidu nedochádza (č.m. 9 a 10), ale po následnom vystavení kyslíku dôjde k miernemu rozšíreniu uhlíkového píku smerom k vyšším väzbovým energiám. Fitovacia procedúra ukáže vznik malého píku na E_B asi 284,7 eV (č.m. 11 a 12). Tento jav sa zosilní pri adsorpcii kyslíku pri 800K. Prepokladáme že ide o výsledok interakcie uhlíku s kyslíkom v povrchovej vrstve, ktorá je však slabá a nebola zaznamenaná pomocou QMS.

Pre záverečné znázornenie podielu prvkov na povrchu vzoriek boli intenzity píkov jednotlivých prvkov (tj. píkov C, O 1s a V 2p) sčítané a vynesené ako ich relatívne zastúpenie na povrchu vzorky pre každý experiment v ktorom nebol viditeľný cérový multiplet. Najnázornejšie je vidieť postupnú tendenciu klesajúcej intenzity vanádového píku na úkor uhlíka a kyslíka (obr. 19).



Obr. 19 vývoj relatívneho zastúpenia prvkov na povrchu vzoriek po jednotlivých podexperimentoch, pre vzorky 3 a 4.

4 Záver

Z meraní metódou XPS bolo zistené že pri adsorpcii CO vzniká na kovových vzorkách karbid vanádu - VC. Pri tejto reakcii nie je viditeľná desorpcia O_2 alebo CO_2 . Mechanizmus disociácie CO zostáva neobjasnený. Naproti tomu vrstva oxidu vanádu pri naparení ani vystavení CO karbid netvorí a správa sa chemicky inertne. Výrazná adsorpcia bola zaznamenaná pre hrubé kovové vzorky. Z QMS spektra tiež vyplýva že kvantita a charakter adsorpcie závisí na čistote pripravenej vrstvy.

Vzorky po adsorpcii a následnom otrávení karbidom nevykazujú desorpciu CO za zvýšenej teploty ani tvorbu CO_2 pri expozícii kyslíkom. Vzorky rovnako nevykazujú ďalšiu schopnosť adsorbovať CO, aj v prípade že sa uhlík z povrchu vzorky podarilo čiastočne odstrániť.

Expozíciou kovových vrstiev kyslíku nedôjde k odbúrania karbidu na povrchu vzorky, ale k oxidácii vanádovej vrstvy. Oxidácia prebieha na niekoľkých horných monovrstvách vzorky a pri meraní spektra QMS sa neprejaví ako významný úbytok kyslíka.

Vykonané experimenty ukázali, že systém vanádu deponovaný na podložke polykryštalického CeO_x nie je v podmienkach ultravysokého vákua vhodný pre experimenty týkajúce sa adsorpcných schopností vzoriek ani katalytickej oxidácie CO na ich povrchu.

Zoznam Skratiek

čr	čerpacia rýchlosť
MB	Molekulárne zväzky (M olecular B eams)
ML	Monovrstva (M ono L ayer)
MEBES	Mikroelektrónový vyparovací zdroj (M icro E lectron B eam E vaporation S ource)
QMS	Kvadrupólová hmotnostná spektroskopia (Q uadrupol M ass S pectroscopy)
TDS	Termodesorpčná spektroskopia (T hermo D esorption S pectroscopy)
XPS	Rentgenová fotoelektrónová spektroskopia (X -ray P hotoelectron S pectroscopy)

Referencie:

- [1] Dietmar Seyferth, The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2, *Organometallics* (**2003**), 22, p. 5154-5158
- [2] Rodkey F. L. et. all, Oxygen and carbon monoxide equilibria of human adult hemoglobin at atmospheric and elevated pressure, *Blood* Vol. 33 (**1969**), Issue 1, p. 57-65
- [3] Vedat Davutoglu et. all, Chronic Carbon Monoxide Exposure Is Associated with the Increases in Carotid Intima-Media Thickness and C-Reactive Protein Level, *The Tohoku Journal of Experimental Medicine* Vol. 219 (**2009**) Issue 3, p. 201-206,
- [4] Y. Zhao et. all, Ambient carbon monoxide and increased risk of daily hospital outpatient visits for respiratory diseases in Dongguan, China, *Science of The Total Environment*, Vol. 668 (**2019**), p. 254-260
- [5] B.Hammer, Y. Morikawa, J.K Norskov, CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers, *Physical review letters* Vol. 76 (**1996**) Number 12, p. 2141-2144
- [6] Moskalyk R.R et all, Processing of vanadium: a review, *Minerals Engineering*, Vol. 16 (**2003**) Issue 9 p. 793-805
- [7] http://www.sulphuric-acid.com/TechManual/Contact/contact_catalysts.htm
//**20.4.2019**
- [8] R. Cousin et. all, Copper-vanadium-cerium oxide catalysts for carbon black oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 70 (**2007**) Issues 1-4, p. 247-253
- [9] H.L. Abbot et. all. Relating methanol oxidation to the structure of ceria-supported vanadia monolayer catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol. 272 (**2010**) Issue 1, p. 82-91,
- [10] M. V. Pirovano et. all, Role of Ceria in Oxidative dehydrogenation of supported Vanadium catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132 (**2010**) Issue 7, p. 2345-2349

- [11] A. Guerrero-Ruiz et. al, Carbon monoxide hydrogenation over carbon supported cobalt or ruthenium catalysts. promoting effects of magnesium, vanadium and cerium oxides, *Applied Catalysis A: General*, Vol.120 (**1994**) Issue 1, p. 71-83,
- [12] H. Cordatos, T. Bunluesin, J. Stubenrauch, J.M. Vohs, R.J. Goerte: Effects of Ceria on Oxygen Migration for Rh/Ceria catalysts, *Journal of Physical Chemistry* Vol. 100 (1996) Issue 2, p. 785-789.
- [13] Stubenrauch J., Voss J.M., Support effects in the dissociation of CO on Rh/CeO₂(111), *Catalysis Letters* Vol. 47, p. 21-25
- [14] Janeček P. (**2001**): Diplomová práce, MFF UK, Praha
- [15] <http://www.bris.ac.uk/nerclsmf/techniques/gcms.html> // **2.5.2019**
- [16] <http://www.ciaaw.org/atomic-masses.htm> // **8.4.2019**
- [17] Stará I, Nehasil V, Matolín V, The influence of Particle size on CO oxidation on Pd/alumina model catalyst, *Surface Science* Vol. 331-333 (**1995**) p. 173-177
- [18] Manuál k hemisférickému analyzátoru Omicron EA125
- [19] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Qases database, *Surface and Interface Analysis*, Vol 21/165 (**1993**)
- [20] D.R. Mullins , S.H. Overbury, D.R. Huntley, Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces, *Surface Science* Vol. 409 (**1998**) p. 307-319
- [21] Geert Silversmit et. al, Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 135 (**2004**) Issues 2-3, p. 167-175
- [22] Seah & Briggs: Practical Surface analysis, **1983** John Wiley & Sons
- [23] Moulder John et. al. Handbook of X-Ray electron spectroscopy (**1992**) ISBN: 0-9627026-2-5